



Title: III-V NITRIDE SEMICONDUCTOR  
SUBSTRATE AND ITS PRODUCTION LOT,  
AND III-V NITRIDE SEMICONDUCTOR  
DEVICE AND ITS PRODUCTION METHOD  
Inventor: Masatomo SHIBATA  
Our Ref.: Q80440

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 1  
Application Number:

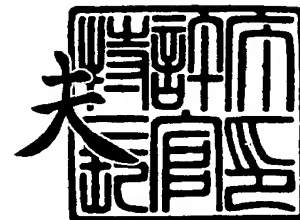
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 1 ]

出      願      人                      日 立 電 線 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 8 7 0 7



【書類名】 特許願  
【整理番号】 HC150764  
【提出日】 平成15年12月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C30B 29/38  
H01L 21/20  
H01L 33/00

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日立電線株式会社内  
【氏名】 柴田 真佐知

【特許出願人】  
【識別番号】 000005120  
【氏名又は名称】 日立電線株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100080012  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高石 橘馬  
【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009324  
【納付金額】 21,000円.

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0101028

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも表面近傍がIII-V族窒化物系半導体の単結晶からなる基板であって、表面近傍の前記単結晶中の水素原子濃度[H]（水素原子数/cm<sup>3</sup>）と前記単結晶の表面における転位密度[D]（個/cm<sup>2</sup>）との積（[H]×[D]）が $1 \times 10^{25}$ 以下であることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載のIII-V族窒化物系半導体基板において、III-V族窒化物系半導体の単結晶からなる自立基板であることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 に記載のIII-V族窒化物系半導体基板において、前記III-V族窒化物系半導体単結晶が六方晶系の窒化ガリウムであることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載のIII-V族窒化物系半導体基板において、基板表面がC面のIII族面であることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 5】**

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のIII-V族窒化物系半導体基板において、前記基板表面に鏡面研磨加工が施されていることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 6】**

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のIII-V族窒化物系半導体基板において、前記基板表面の算術平均粗さRaが10 nm以下であることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板。

**【請求項 7】**

複数のIII-V族窒化物系半導体基板から構成されるIII-V族窒化物系半導体基板の製造ロットであって、前記製造ロットを構成するすべての基板が、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のIII-V族窒化物系半導体基板であることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体基板の製造ロット。

**【請求項 8】**

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のIII-V族窒化物系半導体基板を用い、前記III-V族窒化物系半導体基板の上に、III-V族窒化物系半導体結晶からなるエピタキシャル層が形成されていることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体デバイス。

**【請求項 9】**

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のIII-V族窒化物系半導体基板を水素ガスとアンモニアガスの混合ガス中で1200℃以下の温度で熱処理した後、前記III-V族窒化物系半導体基板上にIII-V族窒化物系半導体結晶をエピタキシャル成長させることを特徴とするIII-V族窒化物系半導体デバイスの製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 9 に記載のIII-V族窒化物系半導体デバイスの製造方法において、請求項 7 に記載の製造ロットを用い、前記製造ロット内の各III-V族窒化物系半導体基板の上にIII-V族窒化物系半導体結晶を同じ条件でエピタキシャル成長させることにより、III-V族窒化物系半導体デバイスを製造することを特徴とするIII-V族窒化物系半導体デバイスの製造方法。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** III-V 族窒化物系半導体基板及びその製造ロット、並びに III-V 族窒化物系半導体デバイス及びその製造方法

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、サーマルクリーニングによる表面荒れが抑えられた III-V 族窒化物系半導体基板及びその製造ロット、並びに III-V 族窒化物系半導体基板を用いた LD、LED 等の III-V 族窒化物系半導体デバイス及びその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化物系半導体材料は禁制帯幅が大きく、バンド間遷移が直接遷移型であるため、短波長発光素子への適用が検討されている。また電子の飽和ドリフト速度が大きいこと、ヘテロ接合による 2 次元キャリアガスの利用が可能なこと等から、電子素子への応用も期待されている。

**【0003】**

窒化物系半導体は、バルク結晶成長が難しいことが問題であったが、最近ようやく実用に耐えるレベルの GaN 自立基板が開発されてきている。現在、広く使用されている GaN 成長用の下地基板はサファイアであり、単結晶サファイアからなる下地基板の上に有機金属気相成長法 (MOVPE 法)、分子線気相成長法 (MBE 法)、ハイドライド気相成長法 (HVPE 法) 等の気相成長法で、GaN をヘテロエピタキシャル成長させ、その上に同じ炉内で連続して又は別の成長炉に移して窒化物系半導体エピタキシャル層を成長させ、デバイスを作製する方法が一般に用いられている。

**【0004】**

サファイア下地基板は GaN と格子定数が異なるため、サファイア下地基板上に直接 GaN を成長させる方法では単結晶膜を成長させることができない。このため、特開平 4-297023 号 (特許文献 1) は、サファイア下地基板上に Si 等をヘテロ成長させる目的で考案された低温バッファ層の技術を GaN の成長に応用し、サファイア下地基板上に 500℃ 程度の低温で AlN や GaN のバッファ層を成長させ、この低温バッファ層で格子の歪みを緩和させてからその上に GaN を成長させる方法を提案した。低温成長窒化物層を低温バッファ層として用いることにより、サファイア下地基板上に GaN の単結晶をエピタキシャル成長させることが可能になった。しかし、低温バッファ層は成長温度と成長膜厚の最適な範囲が狭いため、低温バッファ層を再現性よく形成するのが難しい。

**【0005】**

そこで、サファイア下地基板上にデバイス構造の半導体多層膜を連続的にエピタキシャル成長させるのではなく、予め下地基板上に GaN 層だけを成長させた基板を作製し、この基板上にエピタキシャル層を成長させてデバイスを形成する方法も用いられている。

**【0006】**

しかしながら、サファイア下地基板上に GaN 層を成長させたいわゆる GaN テンプレートでは、低温バッファ層の技術を用いても、下地基板と結晶格子のずれを解消するのは難しく、得られる GaN 層は  $10^9 \sim 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup> もの転位密度を有する。この欠陥は、GaN 系デバイス、特に LD や紫外発光 LED を作製する上で障害となるため、GaN テンプレートは、もっぱらデバイス特性に転位の影響が出にくい可視 LED 用や電子デバイス用に用いられている。

**【0007】**

転位密度の低いエピタキシャル層が要求される LD や紫外 LED デバイスには、結晶成長用の基板として GaN 層のみからなる基板を用い、この上に素子部を構成する半導体多層膜を形成する手法が検討されている。このような結晶成長用の GaN のみからなる基板を GaN 自立基板と呼ぶ。

**【0008】**

GaN 自立基板は一般に、サファイア下地基板等の異種基板上に厚くエピタキシャル成長

させた低転位密度のGaN層を下地基板から剥離することにより得られたものである。例えば、特開平10-256662号（特許文献2）は、サファイア下地基板上にGaN層を厚く成長させた後、サファイア下地基板を除去する方法を開示しており、特開平11-251253号（特許文献3）は、Appl. Phys. Lett., 1997年, 第71巻, 第18号, 2638頁に記載されているELO（Epitaxial Lateral Overgrowth）と呼ばれる転位低減化技術を用い、サファイア下地基板上にGaN層を形成した後、サファイア下地基板をエッチング等により除去することにより、GaN自立基板を得る方法を開示している。特開2003-178984号（特許文献4）は、Y. Oshima等, Jpn. J. Appl. Phys., 2003年, 第42巻, L1~L3頁に記載されているVAS（Void-Assisted Separation）法を用い、サファイア等の下地基板上に、網目構造のTiN薄膜を介して低転位密度のGaN層を成長させ、下地基板とGaN層の界面のボイドによりGaN層を容易に剥離する方法を開示している。これらの方法で得られたGaN基板は、通常アズグロウンの状態では、その表面にピット、ヒロック等のモフォロジが現れており、そのままではデバイス用のエピタキシャル層を成長させることが難しい。このため、基板表面を研磨加工して、鏡面に仕上げてから使用するのが一般的である。

#### 【0009】

III族窒化物系半導体のデバイス構造を形成するためのエピタキシャル成長には、MOVPE法がしばしば用いられている。MOVPE法によりサファイア下地基板上にIII族窒化物系半導体をエピタキシャル成長させる場合、サファイア下地基板表面の汚れを除去するために、サファイア下地基板を水素ガス雰囲気中、1000℃以上で一定時間以上加熱する、いわゆるサーマルクリーニングが一般的に行われている。

#### 【0010】

GaN基板（GaNテンプレートやGaN自立基板）上に、MOVPE法によりIII族窒化物系半導体単結晶をエピタキシャル成長させる場合も、GaN基板表面の汚れや、表面を鏡面加工する際に導入された残留歪を除去する目的で、サーマルクリーニングが行われている。例えば、特開2000-252217号（特許文献5）は、GaN単結晶基板の研磨表面の欠陥をなくすため、エピタキシャル成長前に水素ガス及びアンモニアガスを含む雰囲気中でGaN基板を加熱する方法を開示している。また特開2003-59835号（特許文献6）は、GaNテンプレートやGaN自立基板に1200℃以下の温度でサーマルクリーニングを行う方法を開示している。

#### 【0011】

GaNテンプレートやGaN自立基板にサーマルクリーニングを行う場合、基板表面の汚れや歪層だけを除去し、表面のGaN結晶にダメージを与えないのが望ましい。しかしながら、サーマルクリーニング中に往々にして基板の表面荒れ（基板表面のGaN結晶が熱分解又は昇華して、基板表面の平坦性が損なわれる現象）が生じてしまうことがある。熱分解の場合、基板表面に金属Gaのドロップレットが生じることもある。熱分解又は昇華したGaNは基板上の別の箇所でも再成長し、単結晶性を損なう場合もある。いずれにせよ、これらの結果として生じる基板の表面荒れは、その上に成長するエピタキシャル層との界面急峻性を乱し、またエピタキシャル層の結晶性や平坦性を乱して、作製するデバイスの特性や信頼性の低下をもたらす。

#### 【0012】

GaN結晶の熱分解又は昇華は、温度だけでなく、熱処理中のガスの種類や圧力にも依存する。特許文献6の方法は、基板表面にダメージを与えずにサーマルクリーニングを行い、加熱による基板の表面荒れが生じる前に結晶成長を開始させるという技術的思想に基づく。しかし、この方法では、同一条件でサーマルクリーニングを行った場合でも、表面荒れの生じる基板と生じない基板が発生し、再現性という点で満足できるものではない。

#### 【0013】

通常、GaAs等の半導体基板の製造ロットは、同一のバルク結晶から切り出されたウェハから構成されており、ロット内のウェハの特性にばらつきが出にくい。しかし、GaN基板の場合、前述のように1枚ずつ結晶を成長させるため、GaAs等の他の半導体基板に比べて、同一ロット内でもウェハの特性にばらつきが生じやすい。このため、GaN基板では同一ロットから選んだ複数のウェハに同一条件でサーマルクリーニングを行った場合でも、表

面荒れの生じる基板と生じない基板が出てしまうというGaN基板に特有の問題が発生する。

【0014】

- 【特許文献1】特開平4-297023号公報
- 【特許文献2】特開平10-256662号公報
- 【特許文献3】特開平11-251253号公報
- 【特許文献4】特開2003-178984号公報
- 【特許文献5】特開2000-252217号公報
- 【特許文献6】特開2003-59835号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って本発明の目的は、優れた熱安定性を有するためにサーマルクリーニングによる表面荒れが生じにくいIII-V族窒化物系半導体基板及びその製造ロット、並びにIII-V族窒化物系半導体基板を用いたIII-V族窒化物系半導体デバイス及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、(a) III-V族窒化物系半導体基板のサーマルクリーニングによる表面荒れは、サーマルクリーニングの熱処理条件だけでなく、結晶の分解しやすさ等のIII-V族窒化物系半導体基板そのものの特性、特にIII-V族窒化物系半導体基板表面の転位密度EPD (Etch Pit Density) と、不純物として結晶中に存在する水素原子の濃度の両方に依存すること、(b) 従って、転位密度と水素原子濃度の積をGaN結晶の熱分解のし易さの指標とし、それを所定のレベル以下に抑えることにより、熱的に安定なためにサーマルクリーニングによる表面荒れがほぼ完全に抑えられたIII-V族窒化物系半導体基板が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0017】

すなわち、本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、少なくとも表面近傍がIII-V族窒化物系半導体の単結晶からなり、表面近傍の前記単結晶中の水素原子濃度[H] (水素原子数/cm<sup>3</sup>) と前記単結晶の表面における転位密度[D] (個/cm<sup>2</sup>) との積 ([H]×[D]) が  $1 \times 10^{25}$  以下であることを特徴とする。

【0018】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、III-V族窒化物系半導体の単結晶からなる自立基板であるのが好ましい。III-V族窒化物系半導体単結晶は六方晶系の窒化ガリウムであるのが好ましい。この場合、基板表面はC面のIII族面であるのが好ましい。基板表面はまた鏡面研磨されているのが好ましい。基板表面の算術平均粗さRa (JIS B 0601-1994) は10 nm以下であるのが好ましい。

【0019】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板の製造ロットは、複数のIII-V族窒化物系半導体基板から構成されるIII-V族窒化物系半導体基板の製造ロットであり、製造ロットを構成するすべての基板が、上記のIII-V族窒化物系半導体基板であることを特徴とする。

【0020】

本発明のIII-V族窒化物系半導体デバイスは上記III-V族窒化物系半導体基板を用い、前記III-V族窒化物系半導体基板の上に、III-V族窒化物系半導体結晶からなるエピタキシャル層が形成されていることを特徴とする。

【0021】

本発明のIII-V族窒化物系半導体デバイスは、III-V族窒化物系半導体基板を水素ガスとアンモニアガスの混合ガス中で1200℃以下の温度で熱処理した後、前記III-V族窒化物系半導体基板上にIII-V族窒化物系半導体結晶をエピタキシャル成長させることを

特徴とする。

【0022】

上記のIII-V族窒化物系半導体基板の製造ロットを用い、製造ロット内の各III-V族窒化物系半導体基板上にIII-V族窒化物系半導体結晶を同じ条件でエピタキシャル成長させることにより、III-V族窒化物系半導体デバイスを製造するのが好ましい。

【発明の効果】

【0023】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、基板の熱分解のし易さの指標となる転位密度と水素原子濃度の積が所定のレベル以下であるため、優れた熱安定性を有し、サーマルクリーニングによる表面荒れを抑えることができる。そのため、本発明のIII-V族窒化物系半導体基板はレーザダイオード(LD)、発光ダイオード(LED)等のIII-V族窒化物系半導体デバイスに好適である。

【0024】

また基板の表面荒れを抑えつつサーマルクリーニングを十分に行うことが可能であるため、清浄な基板表面にデバイス構造のエピタキシャル層を成長させることができる。そのため、ウェハ面内のエピタキシャル層が均一になるとともに、ウェハ間のばらつきが少なくなり、発光素子や電子素子を歩留まり良く安定して製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

[1] III-V族窒化物系半導体基板

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板の特徴は、表面近傍のIII-V族窒化物系半導体単結晶中の水素原子濃度[H] (水素原子数/cm<sup>3</sup>) と単結晶表面における転位密度[D] (個/cm<sup>2</sup>) との積 ([H]×[D]) が  $1 \times 10^{25}$  以下であることである。以下特に断りのない限り、水素原子濃度[H]は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により基板表面の直径に沿って5mm間隔で測定した水素原子濃度の平均値である。また転位密度[D]は、燐酸と硫酸の加熱混合液中に基板を浸漬し、エッチングにより生じたピットを基板の任意の9箇所 で計数した場合の平均値である。

【0026】

本発明を適用し得るIII-V族窒化物系半導体としては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$ ) で表される半導体が挙げられる。中でも、強度、製造安定性等、基板材料に求められる特性を満足するという観点から、GaN及びAlGaNが特に好ましい。

【0027】

サファイア等の異種基板上にIII-V族窒化物系半導体結晶をエピタキシャル成長させる場合、C軸方向にIII族-V族-III族-V族・・・と成長するので、III-V族窒化物系半導体結晶のC面は強い極性を有し、III族面の方がIII族面(窒素面)よりも化学的及び熱的に安定で、デバイスの作製が容易である。このため、基板の表面はC面のIII族面であるのが好ましい。

【0028】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、サファイア等の異種基板にIII-V族窒化物系半導体層が形成されたテンプレートであっても、III-V族窒化物系半導体層のみからなる自立基板であってもよい。ここで「自立基板」は、自らの形状を保持できるだけでなく、ハンドリングに不都合が生じない程度の強度を有する基板を意味する。このような強度を有するためには、自立基板の厚さを200 $\mu\text{m}$ 以上とするのが好ましい。また素子形成後の劈開の容易性等を考慮し、自立基板の厚さを1mm以下とするのが好ましい。1mm超では劈開が困難となり、劈開面に凹凸が生じる。その結果、たとえば半導体レーザ等に適用した場合、反射のロスによるデバイス特性の劣化が問題となる。

【0029】

III-V族窒化物系半導体層は六方晶系結晶及び立方晶系結晶のいずれでも良いが、六方晶系結晶の方が好ましい。六方晶系のIII-V族窒化物系半導体結晶は立方晶系の結晶に

比べ安定であるため、結晶性の高いIII-V族窒化物系半導体結晶のエピタキシャル層を厚く形成することが可能であり、デバイスを作製する際の自由度を高くすることができる。

#### 【0030】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、結晶成長で得られたままの基板でもそれに研磨加工を施した基板でも良く、また結晶成長で得られた基板に脱水素処理を施した基板でもそれに研磨加工を施した基板でも良い。脱水素処理は、基板を真空中、窒素中等の水素を含まない条件下で、数百度程度の温度に所定時間保持することにより、結晶中に固溶した水素を抜く処理であり、p型GaNの活性化のため広く用いられている処理である。

#### 【0031】

#### [2] III-V族窒化物系半導体基板の製造方法

III-V族窒化物系半導体結晶を成長させる方法として、MOVPE法、MBE法、HVPE法等の公知の方法を用いることができる。中でもHVPE法は結晶成長速度が速く、基板の作製に適しているのが好ましい。

#### 【0032】

本発明の基板の導電型は、目的とするデバイスに合わせて適宜制御すべきであり、一律に決めることはできない。例えば、Si、S、O等をドーピングしたn型や、MgやZn等をドーピングしたp型が挙げられる。

#### 【0033】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、表面を鏡面研磨するのが望ましい。一般に、アズグロウのIII-V族窒化物系半導体エピタキシャル表面には、ヒロック等の大きな凹凸や、ステップバンチングによって現れると思われる微少な凹凸が多数存在している。これらは、その上に成長させるエピタキシャル層のモフォロジを悪化させたり、膜厚、組成等を不均一にする要因となるばかりでなく、デバイス作製工程においても、フォトリソグラフィ工程の露光精度を低下させる要因となる。このため、基板表面は平坦な鏡面であるのが好ましい。

#### 【0034】

本明細書において使用する用語「転位」は、結晶成長で生じた転位のみならず、結晶成長後に研磨加工等により導入された転位も含む。鏡面研磨した基板の表面には加工ダメージ層が残留している場合がある。従って、転位密度を低減して表面荒れの生じにくい基板を得るためには、鏡面研磨後の加工ダメージ層をウェットエッチング、ドライエッチング、歪除去アニール等により除去するのが望ましい。

#### 【0035】

鏡面研磨加工後の基板表面の平坦度は、算術平均粗さRaで10 nm以下であるのが好ましい。なお算術平均粗さRaは基板表面の $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の範囲を測定して求めたものである。サーマルクリーニングによる表面荒れは、基板の表面粗さにも依存しており、算術平均粗さRaが10 nmを超えると、 $[H] \times [D]$ の値を低く抑えてもサーマルクリーニングにより表面荒れが発生することがある。

#### 【0036】

III-V族窒化物系半導体基板の裏面も平坦に鏡面研磨するのが望ましい。III-V族窒化物系半導体の自立基板は、異種の下地基板にヘテロエピタキシャル成長させた後に下地基板を剥離して得られるので、剥離したままでは裏面が梨地状に荒れていたり、下地基板の一部が付着していたりすることが多い。また基板の反りに起因して、平坦でない場合もある。このため、基板上にヘテロエピタキシャル層を成長させる際に基板の温度分布が不均一になり、その結果ヘテロエピタキシャル層の均一性が低下したり、再現性が悪化したりする。

#### 【0037】

本発明のIII-V族窒化物系半導体基板を製造する際、例えば脱水素処理を行ったり、転位密度を低減するためにELO法（特許文献3）やVAS法（特許文献4）等を組合せたりしても良い。また下地基板はサファイアに限られず、GaAs、Si、ZrB<sub>2</sub>、ZnO等のGaN系エピタキシャル成長用基板として報告されている全ての基板を使用することができる。



## 【0038】

## [3] III-V族窒化物系半導体デバイス及びその製造方法

上記の通り、III-V族窒化物系半導体基板に鏡面研磨加工を施すと、基板表面にダメージを受けて欠陥が生じる。従って、鏡面研磨した基板表面に直接エピタキシャル層を成長させると、基板表面の欠陥の影響により、エピタキシャル層の表面状態が悪化する。このため、エピタキシャル成長前に、基板表面にサーマルクリーニングを行う。サーマルクリーニングの温度は1200℃以下である。1200℃超では基板表面の欠陥がかえって増大し、その上に形成するデバイスの性能が悪化する。サーマルクリーニング温度の下限は550℃が好ましい。550℃未満では基板表面の清浄化が十分に行われない。サーマルクリーニング時間は温度に応じて異なるが、一般に5～30分程度で良い。

## 【0039】

サーマルクリーニングは、(a) アンモニアガス、又は(b) アンモニアガスと水素ガス、窒素ガス等との混合ガスの雰囲気中で行うのが好ましい。特に好ましいサーマルクリーニング雰囲気は、アンモニアガスと水素ガスの混合ガスである。アンモニアガスと水素ガスの混合ガス中のアンモニアガス/水素ガスの比は1/20～20/1が好ましい。アンモニアガス/水素ガスの比が1/20未満ではエッチング反応が進みすぎて、表面荒れが生じやすく、また20/1超では、基板表面の改質効果が低くなるという問題が生じる。

## 【0040】

サーマルクリーニングにより欠陥を除去した基板上にデバイス構造のエピタキシャル層を成長させる。エピタキシャル層の成長方法は特に制限されず、MOVPE法、MBE法、HVPE法等の公知の方法を適宜用いてよい。

## 【実施例】

## 【0041】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 【0042】

実施例 1

MOVPE法、MBE法又はHVPE法により故意に成長条件を変えて、転位密度及び水素原子濃度が異なるGa<sub>0.9</sub>Nテンプレート及びGa<sub>0.9</sub>N自立基板を15種類作製した。各基板の製造条件を表1に示す。VAS法で成長させたGa<sub>0.9</sub>N自立基板の表面には、鏡面研磨を施した。

## 【0043】

MOVPE法又はMBE法によるGa<sub>0.9</sub>Nテンプレートは、サファイア下地基板上にGa<sub>0.9</sub>N低温成長バッファ層を介してGa<sub>0.9</sub>N層を成長させることにより作製した。またHVPE法によるGa<sub>0.9</sub>N基板としては、ELO法を用いたGa<sub>0.9</sub>N基板（ELO基板）と、VAS法を用いたGa<sub>0.9</sub>N自立基板（VAS自立基板）の2種類を作製した。

## 【0044】

ELO基板は、MOVPE法で作製したGa<sub>0.9</sub>Nテンプレート上に、ストライプ状のSiO<sub>2</sub>マスクを設け、及びNH<sub>3</sub>を原料ガスとしてMOVPE法によりGa<sub>0.9</sub>N層を成長させた後、GaCl<sub>3</sub>及びNH<sub>3</sub>を原料ガスとしてHVPE法によりさらにGa<sub>0.9</sub>N層を成長させて作製した。

## 【0045】

VAS自立基板は、MOVPE法で作製したGa<sub>0.9</sub>Nテンプレート上に金属Tiの薄膜を蒸着し、20%のNH<sub>3</sub>を含有するH<sub>2</sub>気流中で熱処理を施すことにより金属Ti薄膜を微細な孔が高密度に形成されたTi<sub>0.2</sub>N薄膜とした後、HVPE法によりGa<sub>0.9</sub>N層を成長させて作製した。

## 【0046】

【表 1】

基板 No.	成長方法	GaN 層厚 ( $\mu\text{m}$ )	成長温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	成長雰囲気 気ガス	成長速度 ( $\mu\text{m}/\text{時}$ )	転位低減 方法	備考
1	MBE法	2	750	真空	0.6	なし	—
2	MOVPE法	4	1060	$\text{H}_2$	4	なし	—
3	MOVPE法	4	1050	$\text{H}_2$	4	なし	—
4	MOVPE法	2	1100	$\text{H}_2/\text{N}_2$	3	なし	—
5	MOVPE法	2	1100	$\text{H}_2/\text{N}_2$	2	なし	脱水素熱処理有り
6	MOVPE法	4	1050	$\text{H}_2$	2	なし	—
7	MOVPE法	6	1060	$\text{H}_2$	3	アンチサーファクタント	—
8	HVPE法	100	1050	$\text{H}_2$	60	ELO	—
9	HVPE法	120	1040	$\text{H}_2/\text{N}_2$	60	ELO	—
10	HVPE法	300	1055	$\text{H}_2$	150	VAS	—
11	HVPE法	330	1055	$\text{H}_2/\text{N}_2$	120	VAS	脱水素熱処理有り
12	HVPE法	350	1050	$\text{H}_2/\text{N}_2$	100	VAS	—
13	HVPE法	430	1055	$\text{H}_2$	80	VAS	—
14	HVPE法	450	1060	$\text{H}_2/\text{N}_2$	65	VAS	—
15	HVPE法	400	1055	$\text{H}_2/\text{N}_2$	60	VAS	脱水素熱処理有り

## 【0047】

得られた基板の結晶中の水素原子濃度[H]をSIMS分析により求めた。基板表面における転位密度[D]は、GaN基板を燐酸と硫酸の加熱混合液中でエッチングし、現れたエッチピットを計数することにより求めた。各GaN基板の種類及び特性を表2に示す。

## 【0048】

各GaN基板を、抵抗加熱方式の横型MOVPE炉内において、 $\text{NH}_3$ と $\text{H}_2$ の混合気流( $\text{NH}_3:\text{H}_2=1:1$ )中、常圧下1150 $^{\circ}\text{C}$ で20分間加熱し、サーマルクリーニングを行った。上記熱処理条件は、一般に用いられているサーマルクリーニングの中で特に厳しい条件、すなわちクリーニング効果が高い反面、基板の表面荒れが生じる危険性も高い条件である。

## 【0049】

熱処理した各基板を急冷した後、炉から取り出して表面状態をノマルスキー顕微鏡で観察し、表面荒れの有無を判定した。表面荒れが無しとはGaN基板の表面が平坦なままの状態であることを示し、表面荒れが有りとはGaN基板表面が鮫肌状の状態(さらに荒れが進行すると、サーマルピットと呼ばれるピットがびっしりと形成された状態)になったことを示す。各基板の表面荒れの評価結果を表2に示す。さらに各基板の結晶中の水素原子濃度[H]と基板表面における転位密度[D]を図1に示す。

## 【0050】

【表2】

基板 No.	基板の種類	成長方法	GaN 層 <sup>(1)</sup>	[H] <sup>(2)</sup>	[D] <sup>(3)</sup>	[H]×[D]	表面 荒れ
1	GaNテンプレート	MBE法	2	$1 \times 10^{17}$	$8.2 \times 10^8$	$8.2 \times 10^{25}$	有
2	GaNテンプレート	MOVPE法	4	$1 \times 10^{18}$	$5.1 \times 10^8$	$5.1 \times 10^{26}$	有
3	GaNテンプレート	MOVPE法	4	$2 \times 10^{19}$	$4.9 \times 10^8$	$9.8 \times 10^{27}$	有
4	GaNテンプレート	MOVPE法	2	$8 \times 10^{17}$	$1.8 \times 10^8$	$1.4 \times 10^{26}$	有
5	GaNテンプレート	MOVPE法	2	$< 8 \times 10^{16}$	$9.1 \times 10^7$	$< 7.3 \times 10^{24}$	無
6	GaNテンプレート	MOVPE法	4	$9 \times 10^{18}$	$9.0 \times 10^7$	$8.1 \times 10^{26}$	有
7	GaNテンプレート	MOVPE法	6	$4 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^7$	$4.0 \times 10^{25}$	有
8	ELO基板	HVPE法	100	$2 \times 10^{19}$	$6.5 \times 10^6$	$1.3 \times 10^{26}$	有
9	ELO基板	HVPE法	120	$9 \times 10^{17}$	$6.2 \times 10^6$	$5.6 \times 10^{24}$	無
10	VAS自立基板	HVPE法	300	$1 \times 10^{20}$	$4.3 \times 10^6$	$4.3 \times 10^{26}$	有
11	VAS自立基板	HVPE法	330	$1 \times 10^{17}$	$2.2 \times 10^6$	$2.2 \times 10^{23}$	無
12	VAS自立基板	HVPE法	350	$8 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^6$	$9.6 \times 10^{24}$	無
13	VAS自立基板	HVPE法	430	$1 \times 10^{20}$	$1.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^{26}$	有
14	VAS自立基板	HVPE法	450	$2 \times 10^{18}$	$9.4 \times 10^5$	$1.9 \times 10^{24}$	無
15	VAS自立基板	HVPE法	400	$3 \times 10^{17}$	$8.2 \times 10^5$	$2.5 \times 10^{23}$	無

注：(1) 厚さ ( $\mu\text{m}$ )、(2) 水素原子濃度 (水素原子数/ $\text{cm}^3$ )、(3) 転位密度 (個/ $\text{cm}^2$ )

## 【0051】

表2及び図1から明らかなように、GaN基板の水素原子濃度が低いほど、表面荒れが生じにくい傾向が見られるが、水素原子濃度が低くても転位密度が高いと表面荒れが生じることが分かる。同様に、GaN基板の転位密度が低いほど、表面荒れが生じにくい傾向が見られるが、転位密度が低くても水素原子濃度が高いと表面荒れが生じることが分かる。すなわち、GaN基板にサーマルクリーニングによる表面荒れを生じさせないためには、その水素原子濃度を低く、かつ転位密度を低くすることが必要であることが分かる。以上の検討から、GaN基板にサーマルクリーニングにより表面荒れを生じさせないための境界条件は、水素原子濃度と転位密度との積 ( $[\text{H}] \times [\text{D}]$ ) が  $1 \times 10^{25}$  以下であることが分かった。さらに、GaN層の成長方法や厚さは、基板の荒れやすさと直接関係がないことも分かった。

## 【0052】

## 実施例2

面方位をm軸方向に $0.2^\circ$  オフさせた直径2インチの単結晶サファイア下地基板に対して、水素ガス雰囲気中で $1200^\circ\text{C}$ で10分間サーマルクリーニングを行い、表面を清浄化した。下地基板の温度を $600^\circ\text{C}$ に下げ、サファイア下地基板のC面上に、トリメチルガリウム (TMG) と $\text{NH}_3$ を原料ガスとし、成長圧力を常圧としてMOVPE法によりGaN低温バッファ層を20 nm成長させた。次に下地基板の温度を $1050^\circ\text{C}$ まで昇温して、GaN低温バッファ層を $1050^\circ\text{C}$ で5分間熱処理して、微結晶化させた (この熱処理工程により、次に成長するGaN結晶の初期の核発生密度を減少させることができ、結果として転位密度を比較的低減することが

できた。)。得られた基板の上に引き続き原料ガスを供給することにより、GaNエピタキシャル層を  $4\ \mu\text{m}$  成長させた。その際、キャリアガスとして水素と窒素の混合ガスを用い、結晶の成長速度を約  $4\ \mu\text{m}/\text{時}$  とした。成長したGaN層を炉内で  $800^\circ\text{C}$  まで冷却したところで、脱水素処理と同様の効果を得るため、雰囲気ガスを窒素ガスのみに切り替え、水素ガスを含まない雰囲気中で  $100^\circ\text{C}$  以下になるまで約3時間かけて徐冷した。こうして、比較的低転位かつ含有水素濃度の低いGaNテンプレートを得た。このGaNテンプレートの表面を  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  の範囲で測定した算術平均粗さRaは、任意のどこかの点を測定しても、 $2\ \text{nm}$  以下であった。

#### 【0053】

このGaNテンプレートの表面における転位密度は、燐酸と硫酸の加熱混合液中に基板を浸漬し、エッチングにより生じたピットを計数することにより求めた。その結果、このGaNテンプレートの面内転位密度は  $(1 \pm 1) \times 10^8$  個/ $\text{cm}^2$  であった。GaNテンプレートの表面近傍の水素原子濃度をSIMSにより基板の直径に沿って  $5\ \text{mm}$  間隔で測定したところ、 $8 \times 10^{16}$  水素原子数/ $\text{cm}^3$  未満であった。 $8 \times 10^{16}$  水素原子数/ $\text{cm}^3$  はSIMSの検出下限であるので、このGaNテンプレートの表面近傍の水素原子濃度はSIMSの検出下限未満であることが分かる。以上の結果から、本実施例のGaNテンプレートの  $[\text{H}] \times [\text{D}]$  は約  $8 \times 10^{24}$  未満であった。

#### 【0054】

##### 比較例1

面方位をm軸方向に  $0.2^\circ$  オフさせた直径2インチの単結晶サファイア下地基板に対して、水素ガス雰囲気中で  $1200^\circ\text{C}$  で10分間サーマルクリーニングを行い、表面を清浄化した。下地基板の温度を  $600^\circ\text{C}$  に下げ、サファイア下地基板のC面上に、TMGと  $\text{NH}_3$  を原料ガスとし、成長圧力を常圧としてMOVPE法によりGaN低温バッファ層を  $20\ \text{nm}$  の厚さに成長させた。次に下地基板の温度を  $1050^\circ\text{C}$  まで昇温して、GaN層を  $2\ \mu\text{m}$  の厚さに成長させた（低温バッファ層の熱処理は行わなかった。）。成長時のキャリアガスとしては、水素と窒素の混合ガスを用い、結晶の成長速度は約  $4\ \mu\text{m}/\text{時}$  とした。成長したGaN層を、成長雰囲気と同様のアンモニアと水素及び窒素の混合ガス中で  $100^\circ\text{C}$  まで冷却し、GaNテンプレートを得た。このGaNテンプレートの表面を  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  の範囲で測定した算術平均粗さRaは実施例2と遜色なかった。

#### 【0055】

GaNテンプレートの表面転位密度及び表面近傍の水素原子濃度を、実施例2と同様にして求めた。その結果、GaNテンプレートの面内の転位密度は  $(2 \pm 1) \times 10^9$  個/ $\text{cm}^2$  であり、GaNエピタキシャル層中の水素原子濃度は  $1 \times 10^{17}$  水素原子数/ $\text{cm}^3$  であった。以上の結果から、比較例1のGaNテンプレートの  $[\text{H}] \times [\text{D}]$  は約  $2 \times 10^{26}$  であった。

#### 【0056】

(評価)

実施例2及び比較例1のGaNテンプレートの各々を半分に割り、半円状の実施例2のGaNテンプレートと半円状の比較例1のGaNテンプレートとを組み合わせ、基板サセプタ上に並べ、MOVPE反応容器内にセットした。これらのGaNテンプレートを  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2$  との混合気流 ( $\text{NH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) 中で  $1100^\circ\text{C}$  まで昇温し、20分間保持してサーマルクリーニングを行い、表面を清浄化した。基板上にTMGと  $\text{NH}_3$  を供給して、GaN層を  $2\ \mu\text{m}$  の厚さにホモエピタキシャル成長させた。その際、成長圧力を常圧とし、キャリアガスとして水素と窒素の混合ガスを用いた。

#### 【0057】

GaNのホモエピタキシャル成長を行った各GaNテンプレートを取り出し、投光器を用いて目視で表面観察を行ったところ、実施例2のGaNテンプレートの上に成長させたGaN層の表面は曇りのない鏡面であったのに対し、比較例1のGaNテンプレートの上に成長させたGaN層表面はうっすらと曇っていた。各GaN層の表面をノマルスキー顕微鏡で観察したところ、実施例2のGaN層表面には、図2に示す通り、モフォロジは観察されなかった。一方、比較例1のGaN層表面には、図3に示すように、サーマルピットと同形状の凹凸が多数存

在していた。これは、GaNのホモエピタキシャル成長前に比較例1のGaNテンプレート表面が荒れてしまい、荒れた表面上にエピタキシャル成長させたことにより現れたモフォロジであると推定される。

#### 【0058】

##### 実施例3

直径2インチの単結晶サファイア下地基板のC面上に、TMGとNH<sub>3</sub>を原料ガスとしてMOVPE法によりアンドープGaN層を300 nmの厚さに成長させた。このアンドープGaN層上に、金属Tiの薄膜を20 nmの厚さに蒸着した。得られた基板を電気炉に入れ、20%のNH<sub>3</sub>を含有するH<sub>2</sub>気流中で1050℃で20分間熱処理した。その結果、GaN層の一部がエッチングされて高密度の空隙（ボイド層）が発生し、またTi層は窒化されて表面にサブミクロンの微細な穴が高密度に形成されたTiN層に変化した。

#### 【0059】

この基板をHVPE炉に入れ、キャリアガス中に $8 \times 10^{-3}$  atmのGaCl及び $4.8 \times 10^{-2}$  atmのNH<sub>3</sub>からなる原料ガスを含有する供給ガス用いて、GaN層を600  $\mu$ mの厚さに成長させた。キャリアガスとして、GaN層表面の水素原子濃度を低くするため、成長の前半ではH<sub>2</sub>を5%含有するN<sub>2</sub>ガスを用い、約400  $\mu$ mの厚さになった段階で、N<sub>2</sub>ガスのみに切り替えた。GaN層の成長条件は常圧及び1080℃の基板温度であった。またGaN結晶の成長工程において、ドーピング原料ガスとしてSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を基板領域に供給することによりSiをドーブした。成長が終了した後、HVPE装置を冷却する過程で、GaN層はボイド層を境に下地基板から自然に剥離し、GaNの自立基板が得られた。

#### 【0060】

得られた自立基板の表面及び裏面をそれぞれ研磨により除去し、両面とも鏡面状とした。表面側の除去厚さは100  $\mu$ mであり、裏面側の除去厚さは70  $\mu$ mであり、最終厚さは430  $\mu$ mであった。また同じ条件で、10枚のGaN自立基板を作製した。

#### 【0061】

得られたGaN自立基板の中から1枚を抜き取り、SIMSにより基板表面近傍の水素原子濃度を基板の直径に沿って5 mm間隔で測定した。その結果、GaN結晶中の水素原子濃度は、いずれの点においてもSIMSの検出下限（ $8 \times 10^{16}$  水素原子数/cm<sup>3</sup>）未満に収まっていた。またGaN自立基板の表面転位密度を、磷酸と硫酸の加熱混合液中に基板を浸漬し、エッチングにより生じたピットを計数することによって求めた。その結果、GaN自立基板の面内転位密度は $(4.2 \pm 1) \times 10^6$  個/cm<sup>2</sup>であった。以上の結果から、GaN自立基板の[H]×[D]は約 $3.4 \times 10^{23}$ 以下であった。

#### 【0062】

上記GaN自立基板から6枚を選び、同時成長が可能なMOVPE成長装置を用い、全数同時にLED構造のエピタキシャル層を成長させた。原料ガスとしてTMG、TMA（トリメチルアルミニウム）、TMI（トリメチルインジウム）及びNH<sub>3</sub>を用いた。まずGaN自立基板をNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>との混合気流（NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>=1:2）中で1150℃まで昇温し、その温度に5分間保持した後、第一層の成長に必要なIII族原料ガスから順に流し、各エピタキシャル層を成長させた。成長したエピタキシャルウエハの構造は、基板側から順に、厚さ1  $\mu$ mのn-GaN層、In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/GaN-3-MQW活性層（Well層の厚さ3 nm、障壁層の厚さ10 nm）、厚さ40 nmのp-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層、及び厚さ500 nmのp-GaN層からなるものであった。MQW層は温度を800℃まで下げて成長させた。それ以外の層の成長温度は1150℃であった。成長圧力はすべて常圧とした。

#### 【0063】

成長したエピタキシャル層の表面状態を、全数の基板についてノマルスキー顕微鏡で観察した。その結果、いずれの表面もきれいな鏡面であり、サーマルクリーニングにより表面荒れが発生した基板は1枚もなかった。

#### 【0064】

以上本発明を実施例により詳細に説明したが、これらは例示であり、本発明の技術的思想の範囲内で種々の変更が可能である。例えば、脱水素工程を独立に設けたり、転位密度

の低減のために従来から知られているSiO<sub>2</sub>等のマスクを用いるELO技術を組合せて用いても良い。実施例では下地基板にサファイアを用いたが、その他にGaAsやSi、ZrB<sub>2</sub>、ZnO等の基板も使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

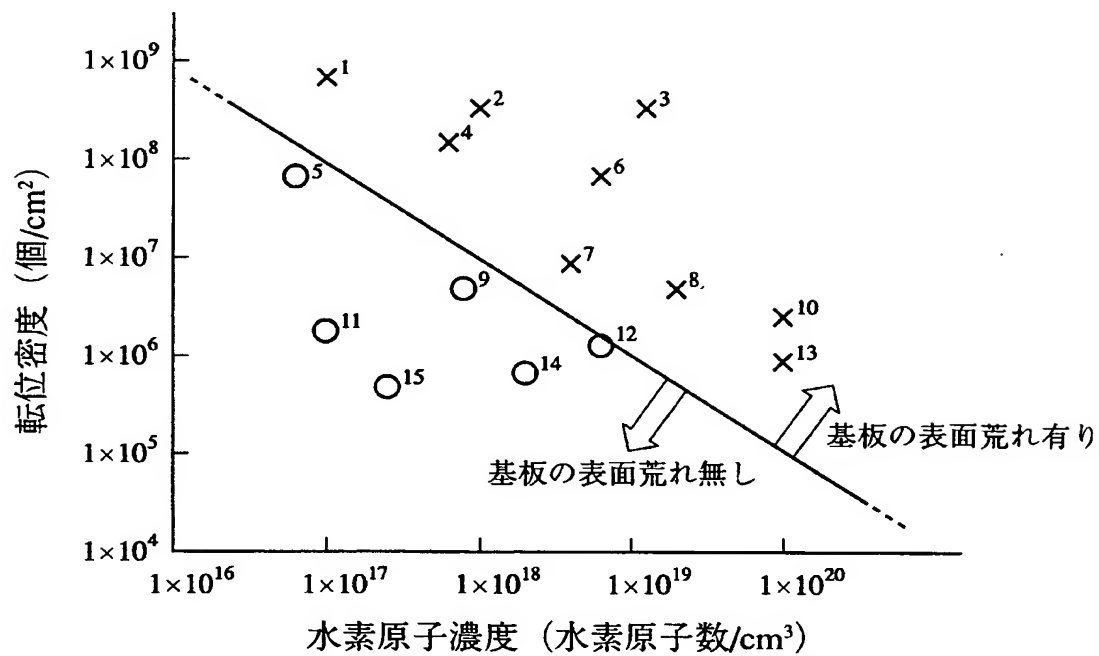
【図 1】 実施例 1 で作製した各GaN基板の表面における転位密度と結晶中の水素原子濃度との関係を示すグラフである。

【図 2】 実施例 2 のGaNテンプレートにサーマルクリーニング後形成したGaN層の表面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 3】 比較例 1 のGaNテンプレートにサーマルクリーニング後形成したGaN層の表面状態を示す顕微鏡写真である。

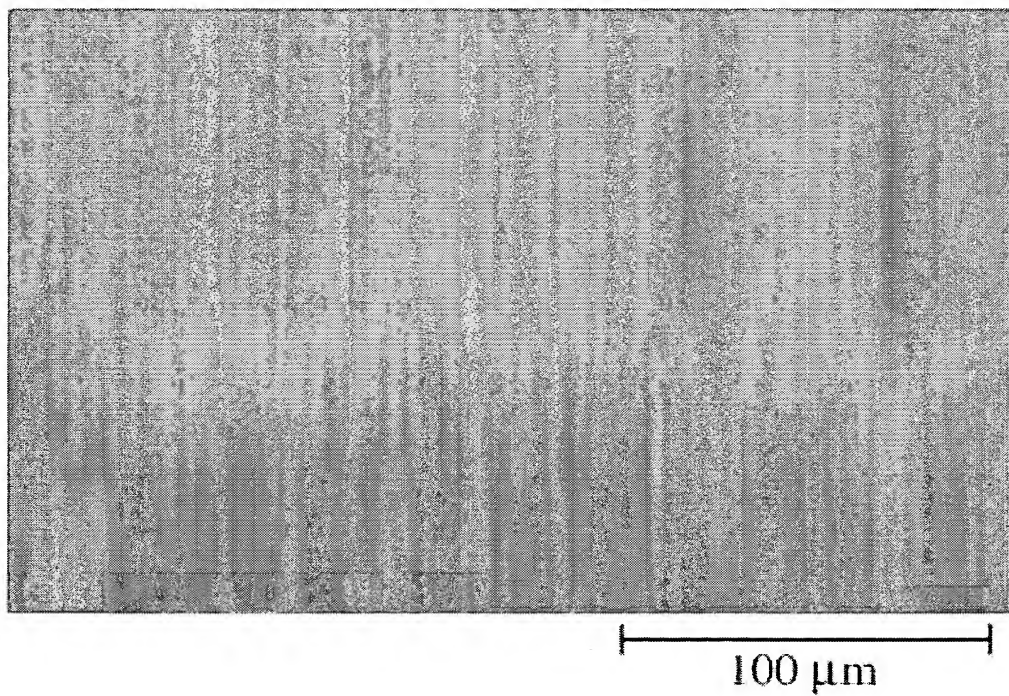
【書類名】 図面

【図 1】

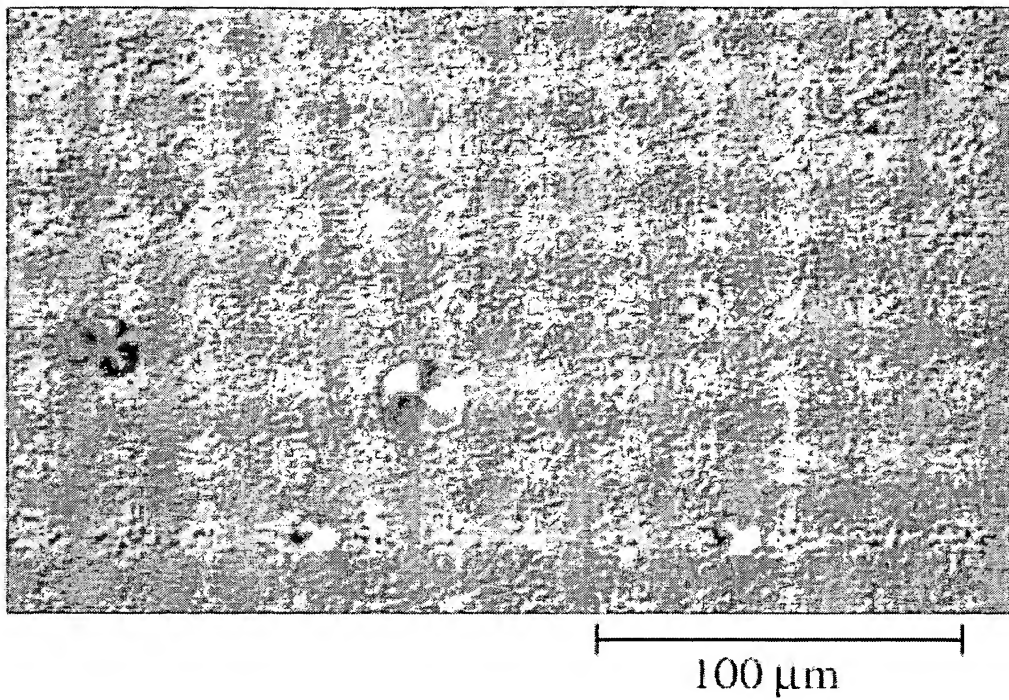


(注) グラフ中の数値は基板No. を示す

【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱に安定で、サーマルクリーニングによる表面荒れが生じにくいIII-V族窒化物系半導体基板及びその製造ロット、並びにIII-V族窒化物系半導体基板を用いたIII-V族窒化物系半導体デバイス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のIII-V族窒化物系半導体基板は、少なくとも表面近傍がIII-V族窒化物系半導体の単結晶からなり、表面近傍の前記単結晶中の水素原子濃度[H]（水素原子数/cm<sup>3</sup>）と前記単結晶の表面における転位密度[D]（個/cm<sup>2</sup>）との積（[H]×[D]）が $1 \times 10^{25}$ 以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 2 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号

氏 名

日立電線株式会社